

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 75.749

N° 1.498.643

Classification internationale :

C 03 c

## Verre sodocalcique cimenté en rouge.

Société dite : CORNING GLASS WORKS résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 8 septembre 1966, à 15<sup>h</sup> 57<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 11 septembre 1967.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 42 du 20 octobre 1967.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 10 septembre 1965, sous le n° 486.531, aux noms de MM. Peter GREGO et Robert Gilbert HOWELL.)

Cette invention concerne un procédé de coloration du verre et, plus précisément, un procédé perfectionné pour fabriquer des articles de teinte rouge en cimentant au cuivre du verre sodocalcique.

On sait donner à la surface du verre des teintes pouvant aller du jaune au brun ambré en substituant en surface sous l'action de la chaleur des ions cuivre et argent aux ions sodium. En pratique, on prépare un ciment homogène contenant, comme constituants actifs, des composés du cuivre et de l'argent que l'on applique de façon uniforme sur la surface de verre que l'on veut cémenter; on assèche ensuite le ciment et on porte le verre ainsi revêtu à une température légèrement supérieure à la température supérieure de recuisson du verre mais nettement inférieure à son point de Littleton; on le maintient à cette température pendant environ une heure, de façon à obtenir un brun ambré moyen. Dans un brevet antérieur pris aux États-Unis d'Amérique sous le n° 3.079.264, la demanderesse notait que, au cours de la cémentation au cuivre et à l'argent, la présence d'une petite quantité de sel de lithium dans le ciment accélérât considérablement l'échange d'ions. Malheureusement, ce procédé ne permettait pas d'obtenir des verres de teinte rouge.

Récemment, l'industrie automobile s'est mise à rechercher des ampoules rouges destinées aux feux arrière et aux feux de stop. On avait coutume, jusque-là, d'utiliser des lentilles rouges en verre ou en matière plastique éclairées par des ampoules blanches. Il était donc nécessaire mais quelque peu gênant pour les constructeurs automobiles d'utiliser deux lentilles différentes pour les feux arrière rouges et pour les feux blancs.

D'autre part, afin de normaliser la couleur des lampes à incandescence utilisées pour l'éclairage des véhicules à moteurs, la S.A.E. (Society for Automotive Engineers) a fixé leurs caractéristiques dans la norme sur la couleur des lampes

électriques S.A.E. J 578. La spécification de base des couleurs s'exprime dans le système de coordonnées trichromatiques  $xyz$  ( $x + y + z = 1$ ) en référence à l'œil normal et à l'étalon A (lampe à incandescence fonctionnant à 2 848 °K, la deuxième constante de rayonnement  $C_2$  étant prise égale à 14 350 microns°C) adoptée par la Commission Internationale de l'Eclairage en 1931 et consignée dans le Journal of the Optical Society of America d'octobre 1933, volume 23, p. 359. Cette spécification définit un milieu transmettant la lumière rouge comme un milieu qui, éclairé par l'Étalon A des Normes CIE, transmet une lumière pour laquelle  $y$  est inférieur à 0,335 et  $z$  inférieur à 0,008. Bien que la S.A.E. n'ait donné aucune indication quant à la transmission lumineuse, il est souhaitable que sa valeur minimale atteigne 12 %.

La présente invention a donc pour objectifs de fournir une ampoule en verre de coloration rouge conforme aux normes citées ci-dessus et, plus particulièrement, un ciment permettant de produire une cémentation rouge d'un haut degré de pureté sur les verres sodocalciques.

Le procédé de cémentation selon la présente invention consiste à enduire la surface des articles en verre d'un ciment au cuivre, à les maintenir sous atmosphère faiblement réductrice à une température de 425-475 °C pour que s'échangent les ions cuivre du ciment et les ions alcalins de la surface du verre, à les chauffer ensuite, sous atmosphère hydrogénée, à une température de 450-500 °C afin d'obtenir un assombrissement du verre par réduction des ions cuivre et enfin à les porter au-dessous de leur point de Littleton à une température de 600-650 °C pour les y maintenir jusqu'à ce qu'on obtienne la coloration rouge prescrite. Les ampoules de lampes pour véhicules à moteurs, fabriquées à partir d'ampoules blanches par coloration en rouge suivant le présent procédé ont une transmission lumineuse minimale de 12 %.

La composition verrière à partir de laquelle on fabrique les ampoules est un verre sodocalcique ordinaire, comme le verre 0081 du Code Corning Glass Works. La composition d'un verre type, donnée en poids d'oxydes, est de : 73 % de silice, 17 % d'oxyde de sodium, 5 % d'oxyde de calcium, 3 % d'oxyde de magnésium et 2 % d'autres oxydes conventionnels entrant dans la fabrication du verre ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , etc.). Il est préférable d'utiliser pour la mise en œuvre du procédé conforme à la présente invention un verre dont la composition théorique est exempte d'ions polyvalents tels que l'antimoine et l'arsenic que l'on ajoute fréquemment aux verres comme affinaux.

Les ciments destinés à la mise en œuvre de la présente invention contiennent généralement un ou plusieurs composés du cuivre tels qu'oxydes, sulfures, sulfates, ou chlorures. Il est utile que la teneur en ions cuivre du constituant solide de la pâte dépasse la teneur en ions alcalins du verre. Le complément du constituant solide est formé par des substances essentiellement inertes : argile, ocre ou carbonate de baryum. On met ces solides en suspension en les malaxant de façon classique dans un médium tel que l'eau de manière à former une pâte homogène que l'on applique sur le verre au pinceau, par vaporisation ou trempage. On évapore ensuite lentement le médium de manière à éviter la formation de bulles, puis on place le verre ainsi revêtu dans un four chauffé à la température appropriée.

Dans une version particulière de la présente invention on améliore la pureté de la couleur rouge grâce à la présence, dans le ciment, de traces d'ions argent qui semblent jouer le rôle d'agent de nucléation pour le cuivre. Pour ce type de ciment, la pureté de la coloration correspond au fait que la portion de spectre voisine de 5200 Å est pratiquement absorbée en totalité. La diminution de la valeur de la composante  $z$  dans le système des coordonnées trichromatiques traduit l'efficacité de l'adjonction au ciment de traces de sels d'argent. La quantité d'ions argent que doit contenir le ciment dépend de sa teneur en ions cuivre. La demanderesse a établi que le pourcentage en poids d'ions argent par rapport aux ions cuivre de la pâte doit être situé entre 0,1 et 0,6. Les résultats optimaux sont obtenus lorsque cette proportion est située entre 0,2 et 0,3 %. Il est possible d'apporter les ions argent sous forme de composés d'argent tels que sulfure, sulfate, oxyde ou nitrate; il faut toutefois éviter l'utilisation des halogénures (chlorures d'argent, par exemple) qui ont tendance à dégager des gaz oxydants parfois nocifs.

La mise en œuvre du procédé conforme à l'invention implique une série de trois traitements thermiques successifs. Au cours du premier a lieu l'échange entre les ions cuivre du ciment et

les ions des métaux alcalins du verre. Comme le cuivre peut être présent sous une forme divalente et qu'il n'est capable d'échange qu'à l'état monovalent, il faut faire régner une atmosphère faiblement réductrice à l'aide d'anhydride sulfureux par exemple. L'une des caractéristiques les plus importantes de l'invention est que la profondeur de pénétration dépend, dans une large mesure, de la température de réaction et du temps pendant lequel on maintient le chauffage. Cette profondeur se situe entre 8 et 25 microns environ. Ce premier traitement thermique doit se dérouler entre 425 et 475 °C et avoir une durée d'environ 10 à 30 minutes. A ce stade, le verre prend une coloration jaune pâle. Après refroidissement du verre, le ciment résiduel devient très friable et s'écaille ou pèle ce qui permet de l'enlever facilement.

Le second traitement thermique se déroule ensuite en présence d'hydrogène gazeux qui constitue une atmosphère réductrice. Cet hydrogène joue un rôle important puisqu'il réduit le cuivre à la surface du verre et dans une certaine mesure aussi à l'intérieur. L'apport d'hydrogène peut se faire sous forme d'hydrogène gazeux ou d'une substance qui, sous l'action de la chaleur, dégage de l'hydrogène : c'est le cas de la formaldéhyde, des gaz naturels de craking et du charbon de bois. La quantité d'hydrogène doit représenter 20 % du volume des gaz présents, le reste étant constitué par un gaz inerte tel que l'azote. Là encore les températures et la durée du chauffage sont des facteurs critiques : la température à laquelle se déroule ce second traitement thermique doit être de 450-500 °C, sa durée de 20 à 60 minutes environ. Il est bon que la réduction du cuivre se poursuivre jusqu'à ce que le verre s'assombrisse. Si on la poursuit au-delà, il se forme à la surface du verre un « voile » qui provoque un état de surface défectueux. De plus, une réduction prolongée peut affecter d'autres qualités du verre. Il est possible de savoir expérimentalement si la réduction est suffisante : il suffit d'enlever à l'acide fluorhydrique la couche de verre superficielle que la cémentation a assombrie et de constater l'absence de coloration jaune.

Le traitement thermique constituant la troisième étape se déroule à une température plus élevée, de 600-650 °C, et sur une durée de 10 à 30 minutes. Il faut prendre garde de ne pas opérer à des températures supérieures car des distorsions pourraient se produire dans les ampoules à cémenter. La nature de l'atmosphère a moins d'importance pour ce dernier traitement thermique : des gaz tels que l'air, l'azote, l'anhydride sulfureux conviennent parfaitement. Toutefois si le chauffage se poursuit en présence d'hydrogène, le verre gardera une coloration noir foncé. La couleur finale, obtenue suivant ce nouveau procédé est au contraire un rouge vif

conforme aux normes S.A.E. mentionnées ci-dessus.

Les exemples suivants illustrent la présente invention :

**Exemple AI.** — Un ensemble d'ébauches d'ampoules de lampes pour automobiles furent fabriquées à la chaîne en verre sodocalcique industriel dont la composition est d'environ 73 % de  $\text{SiO}_2$ , 17 % de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 5 % de  $\text{CaO}$ , 3 % de  $\text{MgO}$  et 2 % d'autres oxydes conventionnels entrant dans la fabrication du verre ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , etc.).

On prépara un ciment composé de 50 g d'oxyde cuivrique, 0,1 g de sulfure d'argent, 49 g de carbonate de baryum, 1,0 g de bentonite et 120  $\text{cm}^3$  d'eau distillée. On broya ce mélange pendant 72 heures dans un broyeur à boulets d'une capacité de 12 litres environ et on ajusta sa consistance de façon à déposer 0,3 g de ciment par ampoule. On immergea les ébauches d'ampoules, on les retourna et on les laissa sécher à l'air.

On fit cuire les ampoules ainsi revêtues pendant 15 minutes à 450 °C dans un four chauffé à l'air sous atmosphère d'anhydride sulfureux. Après la cuisson, on retira les ampoules du four et on ôta la croûte résiduelle avec de l'eau. A ce stade, les ampoules ont une coloration jaune pâle.

Après qu'elles eurent subi cet échange d'ions, on traita les ampoules pendant 30 minutes, à 480 °C, dans une atmosphère constituée par 20 % d'hydrogène et 80 % d'azote afin de réduire les ions cuivreux du verre en particules métalliques colloïdales. Après refroidissement, les ampoules apparaissent noires.

On les chauffa ensuite pendant 10 minutes à 640 °C en présence d'air. Ce dernier traitement semble augmenter la taille des particules, ce qui permet d'obtenir une cémentation d'un rouge très pur.

On fit une première évaluation de la coloration rouge à l'aide d'un système de cellules photovoltaïques munies de filtres. On mesura la transmission lumineuse, exprimée en candelas, à l'aide d'un compteur d'éclairement Weston, Modèle 756, qui reçut des corrections d'observateur et d'incidence. On enregistra la pureté de la couleur en mesurant les indications à 5 200 Å obtenues sur une cellule photovoltaïque non corrigée au moyen d'un filtre Corning à bande de passage étroite n° 4-105.

On mesura les niveaux d'énergie de cette cellule exprimés en millivolts, à l'aide d'un microvoltmètre à tube à vide. La source lumineuse était une lampe de 6 volts munis d'un transformateur à tension constante, coiffée par les ampoules cimentées au rouge. Afin d'obtenir des mesures plus précises de la qualité de la couleur, on effectua des mesures au spectrophotomètre en calculant les coordonnées trichroma-

tiques.

Les spécifications de couleur sont données ci-dessous dans ces coordonnées. Le milieu de transmission de la lumière rouge désiré étant celui qui, éclairé par la source « A » (lampe à incandescence fonctionnant à 2 848 °K) transmet une lumière pour laquelle  $y$  est inférieur à 0,335 et  $z$  ne dépasse pas 0,008, on a pu constater qu'en moyenne, pour les ampoules obtenues par ce procédé,  $z$  était égal à 0,0056 et la transmission lumineuse à 14 %.

**Exemple AII.** — En utilisant l'appareillage et en suivant la procédure de l'exemple I, on immerge des ébauches de lampes en verre sodocalcique dans une pâte composée de 50 g d'oxyde cuivrique, 49 g de carbonate de baryum, 1 g de bentonite et 120  $\text{cm}^3$  d'eau. Pour les lampes fabriquées à l'aide de ce ciment duquel les ions argent étaient absents,  $z$  était égal à 0,0056 et la transmission lumineuse moyenne était de 12 %. La pureté de la couleur étant déterminée par la valeur de  $z$ , on constate, par comparaison avec les ampoules colorées de l'exemple I, que la présence d'ions d'argent dans le ciment donne des lampes ayant une transmission améliorée pour une pureté de coloration voisine.

**Exemples B et C.** — En utilisant le dispositif et la procédure de l'exemple AI et les ciments des exemples AI et II, on fit varier de 450 à 550 °C la température du premier traitement thermique, d'une durée de 15 minutes. On mesura la profondeur de cémentation à l'aide d'un microscope optique.

Les résultats obtenus ont été rassemblés dans le tableau ci-dessous dans lequel les essais accompagnés du chiffre I furent réalisés avec le ciment contenant de l'argent de l'exemple AI et les essais accompagnés du chiffre II furent réalisés à l'aide du ciment de l'exemple AII, exempt d'ions argent. Les trois traitements thermiques successifs ont été désignés par : phase A (15 minutes), phase B (30 minutes) et phase C (10 minutes).

TABLEAU I

*Ampoules en verre sodocalcique  
cimentées au rouge*

Exemple	Phase A	Profondeur	Phase B	Phase C	Couleur	Transm.
	Temp.	microns	Temp.	Temp.	$z$	
	°C		°C	°C		%
A — I	450	8-10	480	640	0,0056	14,0
A — II	450	8-10	»	»	0,0056	12,0
B — I	500	16-18	»	»	0,0016	10,4
B — II	500	16-18	»	»	0,0064	11,7
C — I	550	20-25	»	»	0,0007	8,1
C — II	550	20-25	»	»	0,0016	8,0

Ce tableau montre que la profondeur de péné-

tration de l'échange d'ions est proportionnelle à la température du premier traitement thermique. Une comparaison des effets des ciments contenant ou non de l'argent indique que la présence d'une faible quantité d'argent dans le ciment au cuivre a une influence favorable sur la pureté de la coloration rouge et la transmission lumineuse.

#### RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet :

1° Un procédé pour fabriquer des articles de coloration rouge par cémentation superficielle du verre sodocalcique et consistant :

A appliquer sur la surface dudit verre un ciment au cuivre;

A chauffer le verre sous atmosphère faiblement réductrice jusqu'à une température permettant la substitution des ions cuivre aux ions sodium du verre dans une mince couche superficielle;

A chauffer le verre sous atmosphère hydrogénée jusqu'à ce que les ions cuivre soient pratiquement tous réduits à l'état de cuivre métallique; et

A faire cuire le verre à une température suffisante pour engendrer une coloration rouge.

2° Un procédé selon 1° présentant en outre les caractéristiques suivantes prises isolément ou en diverses combinaisons :

a. Le ciment est constitué d'une suspension aqueuse contenant un composé du cuivre choisi dans le groupe formé par les oxydes, les sulfures, les sulfates et les chlorures;

b. Le ciment contient des traces d'un composé d'argent, de l'ordre de 0,1 à 0,6 partie en poids d'ions argent pour 100 d'ions cuivre;

c. Le composé d'argent selon b appartient au groupe constitué par l'oxyde, le sulfure, le sulfate et le nitrate;

d. La température du premier traitement thermique est de 425 à 475 °C;

e. Son atmosphère est sulfureuse et la durée du traitement est comprise entre 10 et 30 minutes;

f. La température du second traitement thermique est de 450 à 500 °C et sa durée comprise entre 20 et 60 minutes;

g. La température du troisième traitement thermique est de 600 à 650 °C;

h. Son atmosphère est oxydante et sa durée comprise entre 10 et 30 minutes.

3° Un procédé selon 2° consistant :

A appliquer sur la surface du verre un ciment constitué d'une solution aqueuse dont la partie solide renferme 50 % d'oxyde de cuivre;

A chauffer le verre pendant 15 minutes à 450 °C sous atmosphère sulfureuse pour obtenir une couche de substitution d'une épaisseur de 8 à 10 microns;

A chauffer ensuite le verre pendant 30 minutes, à 480 °C, sous une atmosphère à 20 % d'hydrogène;

A cuire enfin le verre pendant 10 minutes à une température de 640 °C dans l'air pour obtenir une coloration rouge.

4° A titre de produits industriels nouveaux, les articles obtenus par le procédé de l'invention possédant les caractéristiques suivantes prises isolément ou en diverses combinaisons :

a. Dans le système de coordonnées trichromatiques de la C.I.E., la couleur rouge obtenue est caractérisée par une valeur de  $y$  inférieure à 0,335 et une valeur de  $z$  inférieure à 0,008;

b. La transmission lumineuse atteint ou dépasse 12 %;

c. La profondeur de pénétration de la cémentation est comprise entre 8 et 25 microns.

Société dite :

CORNING GLASS WORKS

Par procuration :

Maurice LE BARBIER

